

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-145523

(43)Date of publication of application : 20.05.2003

(51)Int.Cl.

B28B 11/04

B01J 35/04

(21)Application number : 2001-344510

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 09.11.2001

(72)Inventor : KAWAE TAKAYUKI

SUZUKI JUNICHI

NISHINO TOMOHIRO

(54) METHOD FOR MANUFACTURING CERAMIC HONEYCOMB STRUCTURE, SLURRY FOR REINFORCING PARTITION WALL, AND CERAMIC HONEYCOMB STRUCTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a honeycomb structure in which productivity is improved, the cost reduction of a product can be remarkably improved, the honeycomb structure having desired performance is obtained without deformation or the like at the partition wall, and further a stable erosion resistance can be brought out with a uniform reinforced part.

SOLUTION: The method for manufacturing the honeycomb structure comprises the steps of molding a body containing a ceramic material as a main component and a water soluble organic binder to manufacture a base of the honeycomb structure in which a plurality of cells are formed by a plurality of partition walls, adhering a slurry for reinforcing the partition walls in which a partition wall reinforcing material is dispersed in a dispersing medium at the end of a cell opening end face to the plurality of the partition walls of the base, thereafter drying and baking the material. As the dispersing medium of the slurry for reinforcing the partition walls, a dispersing medium containing a water soluble liquid-like compound which is substantially non-soluble in the water soluble organic binder as a main component is used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-145523

(P2003-145523A)

(43) 公開日 平成15年5月20日 (2003.5.20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
B 2 8 B 11/04		B 2 8 B 11/04	4 G 0 5 5
B 0 1 J 35/04	3 0 1	B 0 1 J 35/04	3 0 1 D 4 G 0 6 9
			3 0 1 M

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-344510(P2001-344510)

(22) 出願日 平成13年11月9日 (2001.11.9)

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(72) 発明者 川江 孝行

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 鈴木 純一

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(74) 代理人 100088616

弁理士 渡邊 一平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミックスハニカム構造体の製造方法、隔壁強化用スラリー、及びセラミックスハニカム構造体

(57) 【要約】

【課題】 生産性の向上及び製品の低コスト化を大幅に改善することができ、しかも隔壁に変形等がなく所望の性能を有するハニカム構造体を得られ、更には、均一な強化部を有し、安定した耐エロージョン性を発揮することができるハニカム構造体の製造方法を提供する。

【解決手段】 セラミックス材料を主成分とし、水溶性有機バインダーを含有する坯土を成形して、複数の隔壁により複数のセルが形成されているハニカム構造の基材を作製し、この基材の複数の隔壁に、セル開口端面における端部で、隔壁強化材料を分散媒に分散させた隔壁強化用スラリーを付着し、その後、乾燥、焼成するセラミックスハニカム構造体の製造方法である。隔壁強化用スラリーの分散媒として、水溶性有機バインダーに対して実質的に非溶解性の水溶性液状化合物を主成分とする分散媒を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミックス材料を主成分とし、水溶性有機バインダーを含有する坯土を成形して、複数の隔壁により複数のセルが形成されているハニカム構造の基材を作製し、該基材の該複数の隔壁に、セル開口端面における端部で、隔壁強化材料を分散媒に分散させた隔壁強化用スラリーを付着し、その後、乾燥、焼成するセラミックスハニカム構造体の製造方法であって、

該隔壁強化用スラリーの分散媒として、該水溶性有機バインダーに対して実質的に非溶解性の水溶性液状化合物を主成分とする分散媒を用いることを特徴とするセラミックスハニカム構造体の製造方法。

【請求項2】 前記隔壁強化用スラリーの分散媒が、C1～C5の水溶性アルコール、又はC1～C5の水溶性ケトン少なくとも1種を主成分とする請求項1に記載のセラミックスハニカム構造体の製造方法。

【請求項3】 前記隔壁強化用スラリーの分散媒が、前記水溶性アルコール、又は前記水溶性ケトンを50質量%以上含有する請求項2に記載のセラミックスハニカム構造体の製造方法。

【請求項4】 前記隔壁強化用スラリーの分散媒が、水を50質量%以下で含有する請求項1～3のいずれか一項に記載のセラミックスハニカム構造体の製造方法。

【請求項5】 前記隔壁強化用スラリーが、更に、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシルメチルセルロース、ポリビニルアルコール、及びポリビニルアセタールよりなる群から選ばれる少なくとも1種のポリマーを含有する請求項1～4のいずれか一項に記載のセラミックスハニカム構造体の製造方法。

【請求項6】 前記隔壁強化用スラリーが、更に、ソルビトール、マンニトール、ヒノキチオール、ポリエチレングリコール、エチレングリコール、及びグリセリンよりなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する請求項1～5のいずれか一項に記載のセラミックスハニカム構造体の製造方法。

【請求項7】 前記隔壁強化用スラリーの前記隔壁への付着が、該隔壁及び該隔壁強化用スラリーを5～60℃として行われる請求項1～6のいずれか一項に記載のセラミックスハニカム構造体の製造方法。

【請求項8】 前記隔壁強化用スラリーの前記隔壁への付着を行った直後、該隔壁強化用スラリーを付着した端面を下側にして、該端面と反対の端面から圧搾空気を吹き付けて、過剰に付着した該スラリーを除去する請求項1～7のいずれか一項に記載のセラミックスハニカム構造体の製造方法。

【請求項9】 前記隔壁強化用スラリーの前記隔壁への付着を行った後、又は更に過剰に付着した該スラリーを除去した後、10～180℃の送風乾燥により、前記強化材料を該隔壁に固着する請求項1～8のいずれか一項

に記載のセラミックスハニカム構造体の製造方法。

【請求項10】 ハニカム構造体の隔壁に付着させて、該ハニカム構造体の隔壁に強化部を形成するための隔壁強化用スラリーであって、該強化部を形成する強化材料と、水溶性有機バインダーに対して実質的に非溶解性の水溶性液状化合物を主成分とする分散媒とを含有することを特徴とする隔壁強化用スラリー。

【請求項11】 前記分散媒が、C1～C5の水溶性アルコール、又はC1～C5の水溶性ケトンの少なくとも1種を主成分とする請求項10に記載の隔壁強化用スラリー。

【請求項12】 更に、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシルメチルセルロース、ポリビニルアルコール、及びポリビニルアセタールよりなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する請求項10又は11に記載の隔壁強化用スラリー。

【請求項13】 更に、ソルビトール、マンニトール、ヒノキチオール、ポリエチレングリコール、エチレングリコール、及びグリセリンよりなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する請求項10～12のいずれか一項に記載の隔壁強化用スラリー。

【請求項14】 隣接する複数のセルを形成する複数の隔壁を備え、該複数の隔壁が、該セルが開口する端面からセル深さ方向の一部で、他の隔壁部分に比べ気孔率が小さな強化部を有しているセラミックスハニカム構造体であって、

該強化部の気孔率が、該端面側の端部で最も小さく、かつ端面側からセル深さ方向に連続的に大きくなり、該他の隔壁部分へ自然に移行していることを特徴とするセラミックスハニカム構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、セル開口端面における隔壁の担部を強化したセラミックスハニカム構造体の製造方法等に関する。より詳しくは、焼成前の乾燥体の段階で、強化材料を含有させたスラリーを当該隔壁の担部に付着させることにより、1回焼成で、セル開口端面における隔壁の担部を強化したハニカム構造体を得られるセラミックスハニカム構造体の製造方法等に関する。

【0002】

【従来の技術】 排ガス浄化用の触媒担体等に広く用いられているセラミックスハニカム構造体にあつては、年々強化される排ガス規制に対応すべく、より高い浄化性能が求められており、その一方で、低燃費、高出力化等の要請から、圧力損失の低減も求められている。

【0003】 このような状況下、ハニカム構造体の隔壁の厚さをいっそう薄くすることで、ハニカム構造体の

セル開口端面における開口率を高めて圧力損失を低減しつつ、隔壁の熱容量を低減化してエンジン始動後に早期に触媒を活性化させ、浄化性能を向上させる動きが強まっている。

【0004】 他方、このようなハニカム構造体の薄壁化の進展に伴い、排ガス中に混入する種々の異物が、ハニカム構造体の隔壁に衝突して、隔壁が削り取られるエロージョン現象が、新たな問題となっている。

【0005】 もっとも、この問題に対しても、既に隔壁のセル開口端面における端部に、他の隔壁部よりも強度を向上させた強化部を設けたハニカム構造体が提案されており（特開2000-51710公報等）、強化部を設ける方法についても種々検討されている。

【0006】 従来、強化部を設ける方法としては、コーディエライト化原料を主成分とするハニカム構造の基材を焼成した後、当該基材の隔壁に、セル開口端面における端部で、コーディエライト化原料を分散媒に分散させたスラリーを付着させ、その後、乾燥、焼成する方法が知られている（同号公報等）。

【0007】 しかし、この方法は、極めて大掛かりな設備と長い時間を要する焼成工程が、基材の焼成と、強化部を設けるための焼成という2段階で必要となり、生産効率、製品コスト等の点で大きな課題を残すものであった。

【0008】 これに対し、ハニカム構造の基材を焼成する前の段階で、当該基材が有する隔壁のセル開口端面における端部で、隔壁強化材料を分散媒に分散させた隔壁強化用スラリーを付着させ、その後、乾燥、焼成することにより、1回の焼成で、基材の焼成と強化部の形成を行う方法が開示されている（同号公報）。

【0009】 しかし、この方法については、現在のところ、焼成前の基材と焼成後の基材における材料組成の相違に関し、具体的な検討は何らなされていないのが現状である（同号公報）。特に、焼成前の基材では、通常、隔壁の強度を向上する等の目的で添加される有機バインダー等が存在しているが、この有機バインダーの多くが、メチルセルロース等の水溶性化合物である点については何ら考慮されていなかった。

【0010】 このため、隔壁強化材料を水に分散したスラリーを用いて、従来の焼成後に行っていた強化部形成工程をそのまま行ったのでは、得られるハニカム構造体が、隔壁に変形を有し、アイソスタティック強度等が実用上不十分なものであった。

【0011】 一方、隔壁強化材料を非水溶性分散媒に分散させたスラリーを用いると、隔壁に変形等が発生する問題は解決されるものの、隔壁強化材料の分散性が不十分なため、形成される強化部の隔壁厚さ、強化材の密度等が不均一となり易く、安定した耐エロージョン性が得られないという問題を有していた。

【0012】 また、従来の強化部を設けたハニカム構

造体では、気孔率を小さくして耐エロージョン性を向上させたものが開示されている（同号公報）。しかし、このハニカム構造体では、強化部とそれ以外の隔壁部とで、気孔率の相違に基づく熱膨張係数差があるにも拘らず、これらの境界で気孔率が急激に変化しているため、当該隔壁の各部間焼成時及び使用時に、この境界部分で熱応力が増大し易く、耐熱衝撃性が必ずしも充分なものではなかった。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上述のような従来技術の問題点に鑑みてなされたものであって、その第一の目的は、生産性の向上及び製品の低コスト化を大幅に改善することができ、しかも隔壁に変形等がなく所望の性能を有するハニカム構造体を得られ、更には、均一な強化部を有し、安定した耐エロージョン性を発揮することができるハニカム構造体の製造方法を提供することにある。

【0014】 また、本発明の第二の目的は、緻密化により、耐エロージョン性を向上させた強化部と、その他の隔壁部との境界で、熱応力の発生がなく極めて耐熱衝撃性の大きなハニカム構造体を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上述の問題点に鑑みて鋭意検討した結果、隔壁強化用スラリーの分散媒として、水溶性有機バインダーに対して実質的に非溶解性の水溶性液状化合物を主成分とする分散媒を用いることにより、上述の問題点を解決できることを見出し、本発明の製造方法を完成するに至った。また、本発明者は、得られるハニカム構造体の強化部について、連続的に気孔率を変化させることにより本発明のハニカム構造体を完成するに至った。

【0016】 即ち、本発明によれば、セラミックス材料を主成分とし、水溶性有機バインダーを含有する坯土を成形して、複数の隔壁により複数のセルが形成されているハニカム構造の基材を作製し、基材の複数の隔壁に、セル開口端面における端部で、分散媒に隔壁強化材料を分散させた隔壁強化用スラリーを付着し、その後、乾燥、焼成するセラミックスハニカム構造体の製造方法であって、隔壁強化用スラリーの分散媒として、水溶性有機バインダーに対して実質的に非溶解性の水溶性液状化合物を主成分とする分散媒を用いることを特徴とするセラミックスハニカム構造体の製造方法が提供される。

【0017】 本発明においては、隔壁強化用スラリーの分散媒が、C1～C5の水溶性アルコール、又はC1～C5の水溶性ケトン少なくとも1種を主成分とすることが好ましい。この際、当該水溶性アルコール、又は当該水溶性ケトンは、分散媒中に50質量%以上含有させることが好ましい。また、分散媒中に50質量%以下であれば水を含有させてもよい。

【0018】 また、本発明においては、隔壁強化用ス

ラリーに、更に、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、及びポリビニルアセタールよりなる群から選ばれる少なくとも1種を含有することが好ましく、中でも、ポリビニルアルコール、又はポリビニルアセタールが好ましい。

【0019】 本発明においては、分散媒の急激な揮発防止という点から隔壁強化用スラリーに、更に、ソルビトール、マンニトール、ヒノキチオール、ポリエチレングリコール、エチレングリコール、又はグリセリンの少なくとも1種を含有させることが好ましい。

【0020】 また、隔壁強化用スラリーの隔壁への付着は、隔壁及び隔壁強化用スラリーを5～60℃として行うのが好ましく、当該付着後、又は更に過剰に付着したスラリーを除去した後、10～180℃の送風乾燥により、強化材料を隔壁に固着することが好ましい。

【0021】 本発明によれば、更に、セラミック構造体の隔壁に付着させて、セラミック構造体の隔壁に強化部を形成するための隔壁強化用スラリーであって、強化部を形成する強化材料と、水溶性有機バインダーに対して実質的に非溶解性の水溶性液状化合物を主成分とする分散媒とを含有することを特徴とする隔壁強化用スラリーが提供される。

【0022】 本発明においては、分散媒が、C1～C5の水溶性アルコール、又はC1～C5の水溶性ケトン of 少なくとも1種を主成分とすることが好ましい。また、本発明においては、当該隔壁強化用スラリーが、更に、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、及びポリビニルアセタールよりなる群から選ばれる少なくとも1種を含有することが好ましい。

【0023】 また、分散媒の急激な揮発防止という点から、隔壁強化用スラリーが、更に、ソルビトール、マンニトール、ヒノキチオール、ポリエチレングリコール、エチレングリコール、又はグリセリンの少なくとも1種を含有することが好ましい。

【0024】 なお、本発明で用いられる水溶性の有機バインダーとしては、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、又はポリビニルアセタールを挙げることができる。

【0025】 また、本発明によれば、隣接する複数のセルを形成する複数の隔壁を備え、複数の隔壁が、セルが開口する端面からセル深さ方向の一部で、他の隔壁部分に比べ気孔率が小さな強化部を有しているハニカム構造体であって、当該強化部の気孔率が、端面側の端部で最も小さく、かつ端面側からセル深さ方向に連続的に大

きくなり、他の隔壁部分へ自然に移行していることを特徴とするハニカム構造体が提供される。なお、「自然に」とは、「気孔率の急激な変化を伴わずに」という意味である。

【0026】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の実施の形態を、図面を参照しつつ具体的に説明する。図1は、本発明の製造方法における一の実施形態を模式的に示す工程図である。

【0027】 図1に示すように、本発明の第一の製造方法は、セラミックス材料を主成分とし、水溶性有機バインダーを含有する坯土1を成形して、複数の隔壁3により複数のセル4が形成されているハニカム構造の基材2を作製し、次いで、焼成前の段階で、得られた基材2の複数の隔壁3に、セル開口端面5における端部で、隔壁強化材料を分散媒に分散させた隔壁強化用スラリー7を付着し、その後、乾燥、焼成するものであり、その特徴とするところは、隔壁強化用スラリー7の分散媒として、水溶性有機バインダーに対して実質的に非溶解性の水溶性液状化合物を主成分とする分散媒を用いるところにある。

【0028】 本発明の製造方法によれば、1回の焼成により、基材2の焼成と、強化部12の形成を同時に行うことができ、生産性の向上及び製品の低コスト化を大幅に改善できることは勿論ではあるが、水溶性有機バインダーに対して実質的に非溶解性の分散媒を用いるため、隔壁強化用スラリー7を隔壁3に付着した際に、水溶性有機バインダーが殆ど溶解することがなく、セルよれ等の隔壁変形のない所望の性能を有するハニカム構造体10が得られる。加えて、本発明の製造方法では、水溶性化合物を主成分とする分散媒を用いるため、スラリー7中における強化材料9の分散性が向上し、均一な強化部12を形成することができ、安定した耐エロージオン性を有するハニカム構造体10が得られる。以下、各工程毎に具体的に説明する。

【0029】 本発明の製造方法においては、まず、セラミックス材料を主成分とし、水溶性有機バインダーを含有する坯土1を成形して、複数の隔壁3により複数のセル4が形成されているハニカム構造の基材を作製する。

【0030】 坯土1の主成分であるセラミックス材料としては、例えば、ケイ素、チタン、ジルコニウム、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、アルミナ、ジルコニア、ムライト、コーディエライト化原料、チタン酸アルミニウム、及びサイアロンよりなる群から選ばれる少なくとも1種を挙げることができる。

【0031】 また、水溶性有機バインダーとしては、例えば、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシ

ルメチルセルロース、ポリビニルアルコール、又はポリビニルアセタール等を挙げることができ、目的に応じて1種又は2種以上含有させればよい。

【0032】 本発明の製造方法においては、必要に応じて他の添加物を坯土1に含有させてもよく、例えば、結晶成長助剤、分散剤、又は造孔剤等を含有させてもよい。また、結晶成長助剤としては、例えば、マグネシア、シリカ、イットリア、又は酸化鉄等を挙げることができ、分散剤としては、例えば、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹼、又はポリアルコール等を挙げることができる。また、造孔剤としては、例えば、グラファイト、小麦粉、澱粉、フェノール樹脂、又はポリエチレンテレフタレート等を挙げることができる。

【0033】 坯土1の作製方法としては、通常の方法で行えばよく、例えば、セラミックス材料に水溶性有機バインダー等の添加物を添加した原料に、水等の分散媒を所定量混合し、必要に応じて他の添加物を加えた後、真空土練機等で混練して得ることができる。

【0034】 本発明においては、坯土1を成形する方法についても特に制限はないが、量産性に優れる点で、押出成形が好ましく、例えば、ラム式押出し成形装置、2軸スクリュウ式連続押出成形装置等の押出成形装置11を用いて、押出成形することが好ましい。

【0035】 また、本発明においては、基材2の隔壁厚さについて特に制限はなく、例えば、最低隔壁厚さ0.100mm以下の基材2としても、隔壁に変形を生じさせることなく、所望のハニカム構造体10を得ることができる。

【0036】 本発明においては、次に、焼成前の段階で、得られた基材2の複数の隔壁3に、セル開口端面5における端部で、隔壁強化材料を分散媒に分散させた隔壁強化用スラリー7を付着する。

【0037】 本発明で用いられる隔壁強化材料としては、焼成後に耐エロージョン性の大きな強化部12を形成できるものであればよく、例えば、①前述した本発明で用いられる基材2を構成する主材料と同一の材料、或いは②基材2を構成する材料と組成比が異なるもの、又は基材2を構成する材料の融点を低下させる材料等を挙げることができる。

【0038】 ①の強化材料では、得られる強化部12が、他の隔壁部との熱膨張較差が小さく、熱応力を増大させることなく、耐エロージョン性を向上することができる。また、①の強化材料としては、例えば、基材2をコーディエライト化原料が主成分の材料で構成した場合に、同一組成のコーディエライト化原料を挙げることができる。

【0039】 一方、②の隔壁強化材料では、当該隔壁強化材料を含有する隔壁強化用スラリー7を付着した隔壁部分で、当該隔壁部分を構成する材料の融点が低下するため、焼成時に隔壁の一部で溶融による緻密化が起

り、隔壁厚さを増大させることなく、耐エロージョン性を向上することができる。

【0040】 また、基材2を構成する材料と組成比が異なるものとしては、例えば、基材をコーディエライト化原料が主成分の材料で構成した場合に、コーディエライト化原料の一部であるタルク、アルミナ、シリカ、水酸化アルミニウム、若しくはカオリンの1種又は2種以上の混合物であって、コーディエライトの化学量論的組成比からはずれるものを挙げることができる。また、基材2を構成する材料の融点を低下させる材料としては、例えば、雲母、石英、鉄、チタン、銅、アルミニウム、ニッケル、及びケイ素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の不純物を挙げることができる。

【0041】 本発明においては、隔壁強化材料の濃度について特に制限はないが、均質で沈殿物が少ないスラリーを得られる点で、隔壁強化材料を隔壁強化用スラリー中、2〜30質量%含有させることが好ましく、隔壁強化用スラリー中、3〜15質量%含有させることがより好ましい。

【0042】 次に、本発明で用いられる分散媒は、水溶性有機バインダーに対して実質的に非溶解性の水溶性液状化合物（以下、単に「バインダー非溶解性化合物」ということがある。）を主成分とするものである。本発明においては、隔壁強化材料を分散可能な程度に粘性が小さい分散媒が好ましく、例えば、C1〜C5の水溶性アルコール、又はC1〜C5の水溶性ケトン等の少なくとも1種を主成分とするものが好ましい。また、C1〜C5の水溶性アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、若しくはブタノール、又はこれらに対応するポリオールを挙げることができ、中でも、人体への毒性がなく粘性が小さい点で、エタノールが好ましい。また、C1〜C5の水溶性ケトンとしては、例えば、メチルケトン、アセトン、エチルメチルケトン等を挙げることができ、中でも、アセトンが好ましい。

【0043】 本発明における分散媒は、隔壁3の変形を防止するためには、上述した水溶性アルコール、水溶性ケトン等のバインダー非溶解性化合物を、分散媒中50質量%以上含有していることが好ましく、75質量%以上含有していることがより好ましく、90質量%以上含有していることが特に好ましい。一方、発火性を低減して取り扱いを容易にできるとともに、CO₂の排出を抑制することができる点では、分散媒中に、水を含ませることも好ましい。但し、隔壁の変形を防止する点では、多量の水を含ませることは好ましくなく、含有率を50質量%以下とすることが好ましい。なお、本発明の要旨を変更しない範囲で、他の分散媒を含有させてもよいことはいうまでもない。

【0044】 次に、本発明においては、隔壁強化材料の種類、目的とする強化部の特性等に応じて、隔壁強化用スラリー7中に、更に、種々の添加物を含有させても

よい。

【0045】 本発明で用いられる添加物としては、例えば、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、又はカルボキシルメチルセルロース等の有機セルロース類、或いはポリビニルアルコール、又はポリビニルアセタール等の熱可塑性樹脂を含有させることが好ましい。これら有機セルロース類又は熱可塑性樹脂は、隔壁強化用スラリー7中の強化材を隔壁に強固に固着させることができるとともに、スラリー中の隔壁強化材料の分散性が向上し、均一な強化部を形成することができる。

【0046】 本発明においては、これらの中でも、強化材を隔壁に強固に固着する効果が大きい点で、ポリビニルアルコール、又はポリビニルアセタールが特に好ましい。なお、上述した有機セルロース類及び熱可塑性樹脂は、通常、バインダーとして用いられるため、他の隔壁中の成分に対して全く悪影響がないというメリットも有する。

【0047】 本発明においては、これら有機セルロース類及び熱可塑性樹脂の含有量については特に制限はないが、全隔壁強化用スラリー中5～15質量%含有させることが好ましく、7～12質量%含有させることがより好ましい。

【0048】 有機セルロース類及び熱可塑性樹脂の含有量が、全隔壁強化用スラリー中5質量%未満であると強化材の隔壁への付着が不十分になり易いため、後で行う過剰スラリーを除去するための圧搾空気の吹き付けや、乾燥時の送風により、強化材の付着にばらつきを生じ易く、強化部各所で強度に較差を生じる場合がある。一方、有機セルロース類及び熱可塑性樹脂の含有量が、全隔壁強化用スラリー中15質量%を超えると、スラリーの粘性が増大して、セルの目詰まりや、隔壁の局所的な肉厚化を生じ易くなる。

【0049】 本発明においては、隔壁強化用スラリー7中に、更に、ソルビトール、マンニトール、ヒノキチオール、ポリエチレングリコール、エチレングリコール、又はグリセリン等のポリオールを含有させることが好ましい。これらポリオールを隔壁強化用スラリー7中に含有させると、当該スラリー7を隔壁に付着させた際に、水溶性アルコール、水溶性ケトン等を主成分とする分散媒の急激な揮発を抑制して、いわゆるセル切れを防止することができる。

【0050】 また、これらポリオールは、前述した水溶性アルコール、水溶性ケトン等の水溶性液状化合物を主成分とする分散媒による効果を低減することなく、所望のセル切れ防止効果が得られる点で、全隔壁強化用スラリー中2～50質量%含有させることが好ましく、5～30質量%含有させることがより好ましい。

【0051】 本発明においては、スラリー7中の隔壁強化材料の分散性が向上して均一な強化部が得られる点

で、更に、デキストリン、又は脂肪酸石鹼等の界面活性剤を含有させることも好ましい。なお、これら界面活性剤は、分散性、コスト面、及び環境面の点で0.5～5質量%で含有させることが好ましい。

【0052】 次に、本発明においては、隔壁強化用スラリー7を隔壁へ付着する際には、隔壁及び隔壁強化用スラリーを5℃以上の温度として行うことが好ましい。隔壁及び隔壁強化用スラリーが5℃未満では、当該スラリーの粘度が大きくなるため、均一な厚さでスラリーを付着させることが困難となり易い。

【0053】 但し、前述した有機セルロース類、及び熱可塑性樹脂を添加する場合には、隔壁及び隔壁強化用スラリーを60℃以下の温度として行うことが好ましい。隔壁及び隔壁強化用スラリーが60℃を超えると、これらの添加物のゲル化又は結晶化が起り易くなり、当該ゲル化又は結晶化した成分により、均一な厚さでスラリーを付着させることが困難となる。

【0054】 次に、本発明においては、基材2を乾燥、焼成して、基材2の焼成と強化部12の形成を1回の焼成工程で行う。

【0055】 本発明においては、基材2を乾燥する際に、予め、過剰に付着した隔壁強化用スラリー7を圧搾空気等で吹き飛ばしておくことが、次の工程である乾燥の時間を短縮することができる点で好ましい。

【0056】 また、本発明においては、基材2の乾燥条件について特に制限はないが、10～180℃で送風乾燥して強化材料9を隔壁3に固着させることが好ましい。10℃未満では、乾燥時間が長く、生産効率上好ましくない。一方、180℃を超えると、通常の隔壁部と隔壁交差部等の如く、付着したスラリーは隔壁各部でその厚さに多少の差があることから、急激な乾燥による隔壁各部間の乾燥収縮差が大きくなり、セル変形等を生じ易くなる。

【0057】 また、乾燥の際には、隔壁強化用スラリー7を付着した端面を下側にして乾燥することが好ましく、更に、隔壁強化用スラリー7を付着した端面と反対の端面から、圧搾空気を吹き付けることがより好ましい。このように乾燥することにより、固着する強化材料の量を、隔壁強化用スラリー7を付着した隔壁部分の上部から下部（端面側）にかけて自然に増加させることができる。このため、強化材料として、隔壁の緻密化により耐エロージョン性を向上させる材料を用いれば、強化部の気孔率が、端面側の端部で最も小さく、かつ端面側からセル深さ方向に連続的に大きくなり、他の隔壁部へ自然に移行している耐衝撃性が極めて大きなハニカム構造体を得ることができる。

【0058】 なお、気孔率の単位長さ当たりの変化量は、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、又はグリセリン等の添加物の種類及び量、強化材料の種類及び量、並びに送風方向及び送風の際の空気圧等によ

って調整することができる。また、本発明においては、気孔率が、直線的に一定に変化するもの、曲線的に一定に変化しないものいずれでもよい。もっとも、強化部の気孔率が最も小さな部分（端面側の部分）と、強化部を設けない隔壁部との気孔率の較差は、得られるハニカム構造体について十分な耐衝撃性を付与できる点で10%以内が好ましい。

【0059】 本発明においては、焼成する際の条件は、用いる基材2及び隔壁強化材料の種類により適宜希望の条件を選択することが好ましい。

【0060】 具体的には、例えば、基材2及び隔壁強化材料がいずれもコーディエライト化材料を主成分とする場合には、1350～1450℃で焼成すればよい。また、例えば、基材2がコーディエライト化材料を主成分とし、隔壁強化材料を、コーディエライト化原料の一部であるタルク、アルミナ若しくはカオリンの1種又は2種以上の混合物であって、コーディエライトの化学量論的組成比からはずれるものを主成分とする場合は、1325～1425℃で焼成すればよい。

【0061】 本発明においては、以上の工程により、安定した耐エロージョン性を発揮するハニカム構造体を、隔壁に変形等を生じることなく1回の焼成工程により製造することができる。また、強化部の気孔率が、端面側の部分で最も小さく、かつ端面側から深さ方向に連続的に大きくなり強化部を設けなかった隔壁部分へ自然に移行しているハニカム構造体とすれば、更に耐衝撃性が極めて大きなハニカム構造体とすることもできる。

【0062】

【実施例】 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。なお、各実施例及び比較例で得られたハニカム構造体について、アイソスタティック強度を、以下のようにして評価した。

【0063】（アイソスタティック強度）まず、ハニカムフィルターと同径の金属製の板で、ハニカムフィルターの両端部を覆い、更に、ハニカムフィルターと同径のゴムチューブで、金属製の板を固定した後、当該ゴムチューブとその周辺にゴムテープを貼り付け、水が入らないように密閉した。次に、この状態で、ハニカムフィルターを水中に沈め、ハニカムフィルターが破損するまで、水圧を上げ、破損した水圧により、アイソスタティック強度(Mpa)を評価した。

【0064】（実施例1）コーディエライト化原料からなるセラミックス原料100質量部に対して、メチルセルロース8質量部とラウリン酸カリ石鹸0.5質量部、ポリエーテル2質量部、水28質量部を混合したものを、連続押出し成形機に投入し、ハニカム構造の基材を作製した。

【0065】 一方、エタノール100質量部に対して、コーディエライト化原料からなる強化材料を5質量

部分散し、更に、ポリビニルアセタールを12.5質量部、グリセリンを6質量部添加して隔壁強化用スラリーを調製した。

【0066】 次に、得られた基材の隔壁に、20℃の室温雰囲気中で、セル開口端面から軸方向に5mmの端部で、隔壁強化用スラリーを、ディッピングにより付着させ、その直後、室温の圧縮空気を、付着させた端面と反対のセル開口端面から送風して、過剰に付着したスラリーを排除した。

【0067】 次に、隔壁強化用スラリーを付着させた基材を、20℃の室温雰囲気中で、3分間自然乾燥して分散媒を除去した後、120℃で5分間加熱して、強化材料を隔壁に完全に固着した。最後に、1430℃で4時間焼成して、隔壁厚さ90μm、直径100mm、高さ100mmで、四角セルを62セル/cm²の密度で有する、開口率86%の円柱状のハニカム構造体を製造した。

【0068】 得られたハニカム構造体は、図2に示すように、隔壁の変形が全くなく、アイソスタティック強度も、20kg/cm²以上と実用上全く問題はなかった。製造条件及び隔壁の状態を表1にまとめて示す。

【0069】（実施例2）隔壁強化用スラリーとして、グリセリンを含有させないスラリーを用いたこと以外は実施例1と同様にしてハニカム構造体を製造した。

【0070】 得られたハニカム構造体は、図2に示すものと略同様に、隔壁の変形がなく、アイソスタティック強度も、20kg/cm²と実用上全く問題はなかった。なお、今回の条件では特に問題はなかったが、グリセリンを含有していない分、隔壁強化用スラリーを付着させた基材を乾燥する際には、最初から高温で急激な乾燥を行うことは避ける必要があると考えられる。製造条件及び隔壁の状態を表1にまとめて示す。

【0071】（実施例3）隔壁強化用スラリーとして、グリセリン及びポリビニルアセタールを含有させないスラリーを用いたこと以外は実施例1と同様にしてハニカム構造体を製造した。

【0072】 得られたハニカム構造体は、図2に示すものと比べると、拡大鏡による観察で、若干、隔壁に変形が認められ、アイソスタティック強度も、15kg/cm²と実施例1及び2のハニカム構造体より小さくなったものの、実用上は問題のない程度であった。製造条件及び隔壁の状態を表1にまとめて示す。

【0073】（比較例1）隔壁強化用スラリーとして、水100質量部に対して、コーディエライト化原料からなる強化材料を5質量部分散し、グリセリン及びポリビニルアセタールを含有させないスラリーを用いたこと以外は実施例1と同様にしてハニカム構造体を製造した。

【0074】 得られたハニカム構造体は、図3に示すように、隔壁に、肉眼ではっきり確認できる程度の著しい変形が認められ、アイソスタティック強度も、5kg

／cm²と極めて小さく、実用に耐え得るものではなかった。製造条件及び隔壁の状態を表1にまとめて示す。

【0075】

【表1】

	隔壁強化用スラリー		隔壁変形	アイソスタティック強度 (Kg/cm ²)
	分散媒	添加物		
実施例1	エタノール	(P.V.A)+1+グリセリン	無し	20
実施例2	エタノール	(P.V.A)+1	無し	20
実施例3	エタノール	無し	一部変形有り	15
比較例1	水	無し	著しい変形有り	5

*1 P. V. A : ポリビニルアセタール

【0076】(実施例4) 隔壁強化材料として、シリカ(SiO₂)を用いた点、及びハニカム構造の基材の隔壁に、20℃の室温雰囲気中で、セル開口端面から軸方向(セル深さ方向)に10mmまでの隔壁部分で、隔壁強化用スラリーを、ディッピングにより付着させ、その直後、隔壁強化用スラリーを付着したセル開口端面を下側にして、室温の圧縮空気を、付着させた端面と反対のセル開口端面から送風して、過剰に付着したスラリーを排除したこと以外は実施例1と同様にしてハニカム構造体を製造した。

【0077】 得られたハニカム構造体について、強化部のセル開口端面からセル深さ方向での気孔率の変化を測定した。なお、気孔率の変化は、隔壁を、セル開口端面を基準としてセル深さ方向に、0～5mm、5～10mm、10～15mm、15～20mmの4つの範囲で区切って、各範囲について気孔率を求めて評価した。また、気孔率は、マイクロメリテックス社製の水銀圧入式ポロシメーターで測定し、コーディエライトの真比重を2.52g/ccとして求めた。

【0078】 図4に示すように、得られたハニカム構造体は、気孔率が、0～5mm、5～10mm、10～15mm、及び15～20mmの4つの範囲で、それぞれ、24.0%、27.5%、29.0%、29.0%と、セル開口端面からセル深さ方向に連続的に気孔率が大きくなり、強化部を設けなかった隔壁部に自然に移行していた。また、0～5mmの範囲と15～20mmの

範囲における気孔率の較差は、5.0%であった。製造条件及び隔壁の状態を表2に、気孔率の変化の状態を図4にまとめて示す。

【0079】(実施例5) 隔壁強化材料として、タルクを用いた点、及びハニカム構造の基材の隔壁に、20℃の室温雰囲気中で、セル開口端面から軸方向(セル深さ方向)に10mmまでの隔壁部分で、隔壁強化用スラリーを、ディッピングにより付着させ、その直後、隔壁強化用スラリーを付着したセル開口端面を下側にして、室温の圧縮空気を、付着させた端面と反対のセル開口端面から送風して、過剰に付着したスラリーを排除したこと以外は実施例1と同様にしてハニカム構造体を製造した。

【0080】 得られたハニカム構造体について、実施例4と同様にして気孔率の変化を測定したところ、図4に示すように、気孔率が、0～5mm、5～10mm、10～15mm、及び15～20mmの4つの範囲で、それぞれ、22.5%、27.0%、29.0%、29.0%と、セル開口端面からセル深さ方向に連続的に気孔率が大きくなって強化部を設けなかった隔壁部に自然に移行していた。また、0～5mmの範囲と15～20mmの範囲における気孔率の較差は、6.5%であった。製造条件及び隔壁の状態を表2に、気孔率の変化の状態を図4にまとめて示す。

【0081】

【表2】

	隔壁強化用スラリー			隔壁変形	アイソスタティック強度 (Kg/cm ²)
	隔壁強化材料	分散媒	添加物		
実施例4	シリカ	エタノール	(P.V.A)+1+グリセリン	無し	20
実施例5	タルク	エタノール	(P.V.A)+1+グリセリン	無し	20

*1 P. V. A : ポリビニルアセタール

【0082】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明によれば、生産性の向上及び製品の低コスト化を大幅に改善することができ、しかも隔壁に変形等がなく所望の性能を有するハニカム構造体が得られ、更には、均一な強化部を有し、安定した耐エロージョン性を発揮することができるハニカム構造体の製造方法を提供することができる。また、本発明によれば、強化部とその他の隔壁部分とで熱応力の発生が少なく、耐衝撃性が極めて大きなハニカム構造体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明における一の実施形態を模式的に示す工程図である。

【図2】 本発明における一の実施例で得られたセラミックスハニカム構造体の隔壁の形状を示す拡大写真である。

【図3】 従来の製造方法における一例で得られたセラミックスハニカム構造体の隔壁の形状を示す拡大写真である。

【図4】 本発明の実施例4及び5の気孔率の変化を示す

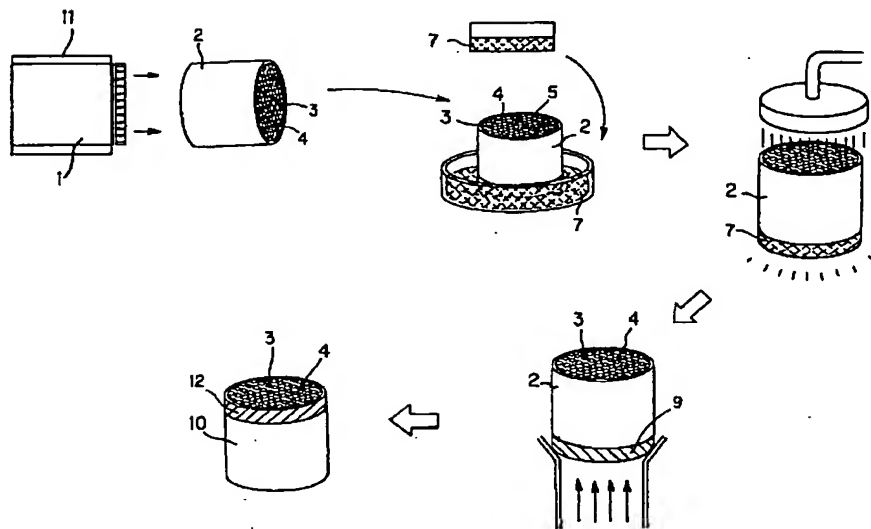
すグラフである。

【符号の説明】

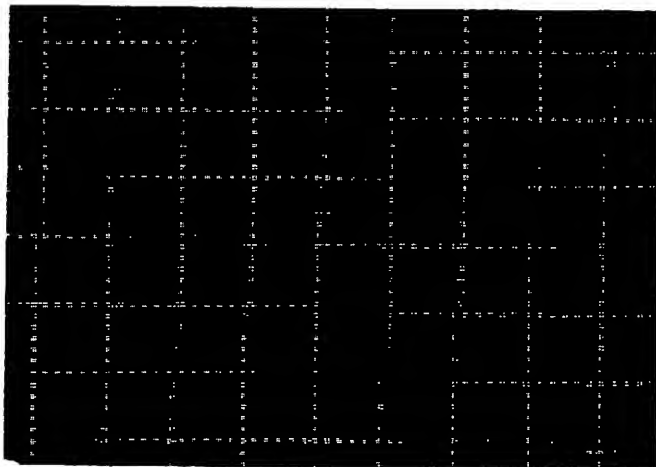
1…坯土、2…基材、3…隔壁、4…セル、5…セル開

口端面、7…隔壁強化用スラリー、9…隔壁強化材料、
10…セラミックスハニカム構造体、11…押出し成形
装置、12…強化部。

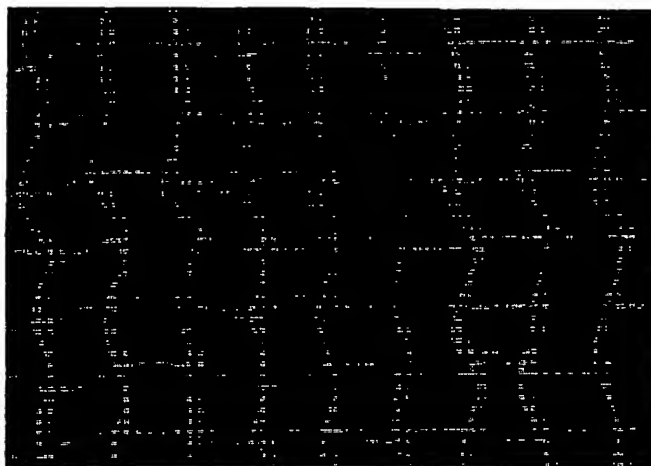
【図1】



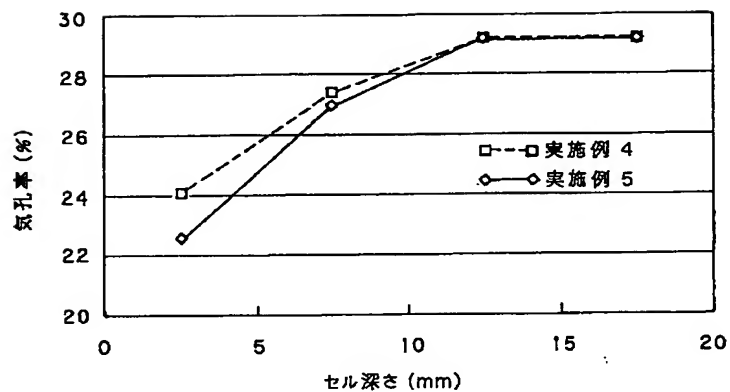
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 西野 智博
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日
本碍子株式会社内

Fターム(参考) 4G055 AA08 AB03 AC10 BA35 BA40
4G069 AA01 AA08 CA02 CA03 DA06
EA19 EA27